

PAT-NO: JP404320466A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 04320466 A
TITLE: SECURITY INK
PUBN-DATE: November 11, 1992

INVENTOR-INFORMATION:

NAME
KOSHIDA, HITOSHI
AIDA, ISAMU
TANAKA, HIRONORI
OKUBO, SHINYA
IRISATO, YOSHIHIRO
TAKUMA, HIROSUKE

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
MITSUI TOATSU CHEM INC	N/A

APPL-NO: JP03088513
APPL-DATE: April 19, 1991

INT-CL (IPC): C09D011/00, C09D011/02

US-CL-CURRENT: 106/31.32, 524/88

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain a security ink improved in colorant solubility, heat resistance, light resistance, molar absorptivity and economic profitability by mixing a specified near-infrared absorber with a cyclohexanone solvent.

CONSTITUTION: This ink comprises a near-infrared absorber comprising a phthalocyanine pigment of formula I [wherein R<SB>1</SB>, R<SB>6</SB> and R<SB>7</SB> are each H, linear or branched alkyl, cyclohexylalkyl, alkoxyalkyl, acyloxyalkyl, acylaminoalkyl, haloalkyl, cyanoalkyl or the like; R<SB>2</SB>, to R<SB>5</SB> are each H, linear or branched alkyl, cycloalkyl, linear or branched alkoxy, cycloalkyloxy or the like; X is H, halogen, alkoxy or OH; (a)

BEST AVAILABLE COPY

is 1-4; (b) is 0-5; (c) is 0-14; $2a+b+c=16$; M is a metal (oxide)], a cyclohexanone solvent of formula II (wherein R is H, alkyl, alkoxy or halogen), a binder resin component and a polymerization initiator.

COPYRIGHT: (C)1992, JPO&Japio

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-320466

(43) 公開日 平成4年(1992)11月11日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F 1	技術表示箇所
C 0 9 D 11/00	P T E	6939-4 J		
11/02	P T G	6939-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平3-88513	(71) 出願人	000003126 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
(22) 出願日	平成3年(1991)4月19日	(72) 発明者	越田 均 兵庫県西宮市甲子園口北12-5-510
		(72) 発明者	合田 勇 兵庫県神戸市兵庫区笠松町7丁目3番30号
		(72) 発明者	田中 宏典 兵庫県西宮市近野町7-34-305
		(72) 発明者	大久保 慎也 福岡県山門郡瀬高町船小屋
		(72) 発明者	入里 義広 福岡県大牟田市上白川町2丁目308

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 セキュリティインキ

(57) 【要約】

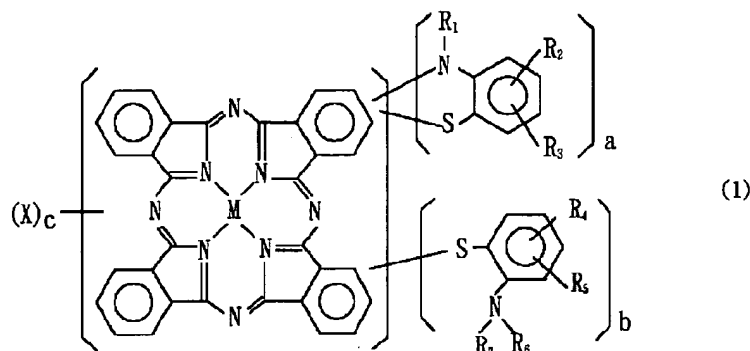
【構成】 フタロシアニン系セキュリティインキ用近赤外線吸収剤及びシクロヘキサノン系溶剤を含有するセキュリティインキ。

【効果】 本発明のセキュリティインキを用いることで、読み取り誤差、触覚により感知されることがない安価なプリペイドカードを提供できる。

【特許請求の範囲】

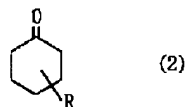
【請求項1】一般式(1)(化1)

*【化1】



(式中、 R_1 、 R_2 および R_3 は、同一又は各々独立に水素原子、直鎖又は分岐のアルキル基、シクロヘキシルアルキル基、ヒドロキシアルキル基、アルコキシアルキル基、アシルオキシアルキル基、アシルアミノアルキル基、ハロゲン化アルキル基、シアノアルキル基、アルコキシカルボニルアルキル基、アルケニル基またはアラルキル基を示し、 R_4 、 R_5 、 R_6 および R_7 は同一又は各々独立に水素原子、直鎖又は分岐アルキル基、シクロアルキル基、直鎖又は分岐アルコキシ基、シクロアルキルオキシ基、アルコキシアルキル基、アルコキシアルコキシ基、アラルキル基またはハロゲン原子を示し、また R_2 と R_3 又は R_4 と R_5 は互いに連結して環状になってもよく、Xは水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基又は水酸基を表し、aは1~4の整数を示し、bは0~5の整数を示し、cは0~14の整数を示すが、 $2a + b + c$ は16であり、Mは金属原子または金属酸化物を示す。)で表される近赤外線吸収剤を少なくとも一種以上と、一般式(2)(化2)

【化2】



(式中、Rは水素原子、アルキル基、アルコキシ基またはハロゲン原子を示す。)で表されるシクロヘキサノン系溶剤を含有するセキュリティインキ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はセキュリティインキに関する。更に詳しくは近赤外線吸収剤及び溶剤からなるセキュリティインキに関する。

【0002】近年、キャッシュレス時代を反映して、プリペイドカードがテレホンカード、オレンジカードをはじめ、商品券、駐車場利用券から飲食券としての利用など、種々の広範囲な分野に使用されている。

【0003】このシステムの中で最近問題とされているのが偽造防止対策である。即ち、商品券等高額になると

偽造防止が不可欠となる。偽造防止策としてはいくつかの方法があるが、最も一般的な方法として普通の可視光センサーでは読み取りができないセキュリティインキを用いる方法がある。この場合、通常近赤外線吸収剤が用いられる。

【0004】具体的な方法として、近赤外線吸収剤、バインダー樹脂を含有するセキュリティインキをプリペイドカードの裏面に印刷する。

【0005】近赤外線吸収剤としては、700~1100nmに吸収波長を有する色素が用いられる。

【0006】バインダー樹脂としては通常フィルムのコーティングに用いられるものでよく、例えばウレタン系、アクリル系樹脂等が用いられる。ここで手ざわりにより3μ以上の厚みは感知されるため、印刷の厚みは3μ以下にするのが必要である。

【0007】上記方法により作製されたセキュリティインキを用いて印刷されたプリペイドカードは、近赤外線(700~1100nm)を照射するとその領域の波長の光を吸収するため読み取りが可能となる。この原理を利用して真贋の判別が可能となる。

【0008】

【従来の技術】これらの近赤外線吸収剤には、下記に示すような種々の物理的及び化学的特性が要求される。

(1) 色素は700~1100nmの波長範囲に吸収帯を有する必要がある。

(2) 色素はインキ中で完全に溶解していること。溶解不良であれば色素粒子が大きい場合には手ざわりで感知される可能性がある。

(3) 近赤外線吸収剤として耐熱性、耐光性が良好なこと。不良な場合、近赤外部の波長を吸収することが不完全になり、読み取り誤差を生じる可能性がある。

(4) モル吸光係数が大きいこと。小さければインキ中に多量に添加する必要があり、印刷厚みが3μを超える可能性がある。

(5) 色素は安価であること。

【0009】既知の近赤外線吸収剤の中で、これらすべての点で満足される色素は報告されていない。例えば、

光ディスク用途に開発された色素は(1)～(4)の条件を満たすものが多いが、非常に高価であるために実用化されていないのが現状である。

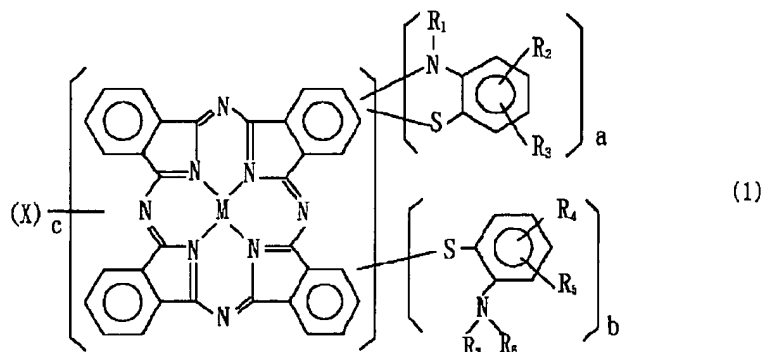
【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は、上述の近赤外*

*線吸収剤の持つ諸問題を解決するべく鋭意検討を行った結果、近赤外線部に広範囲(700～1100nm)な吸収を有する一般式(1)(化3)

【0011】

【化3】

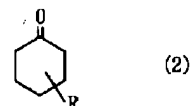


【0012】〔式中、R₁、R₆およびR₇は、同一又は各々独立に水素原子、直鎖又は分岐アルキル基、シクロヘキシルアルキル基、ヒドロキシアルキル基、アルコキシアルキル基、アシルオキシアルキル基、アシルアミノアルキル基、ハロゲン化アルキル基、シアノアルキル基、アルコキシカルボニルアルキル基、アルケニル基またはアラルキル基を示し、R₂、R₃、R₄およびR₅は、同一又は各々独立に水素原子、直鎖又は分岐アルキル基、シクロアルキル基、直鎖又は分岐アルコキシ基、シクロアルキルオキシ基、アルコキシアルキル基、アルコキシアルコキシ基、アラルキル基またはハロゲン原子を示し、またR₂とR₃又はR₄とR₅は互いに連結して環状になってもよく、Xは水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基又は水酸基を表し、aは1～4の整数を示し、bは0～5の整数を示し、cは0～14の整数を示すが、2a+b+cは16であり、Mは金属原子または金属酸化物を示す。〕で表されるフタロシアニン系色素が※

※(1)～(5)のすべての条件を満足し、又溶剤として、一般式(2)(化4)

【0013】

【化4】

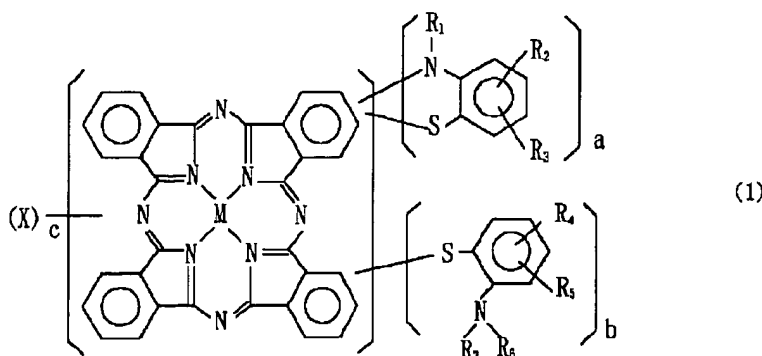


【0014】〔式中、Rは水素原子、アルキル基、アルコキシ基またはハロゲン原子を示す。〕で表されるシクロヘキサノン系溶剤を用いる事により溶解タイプのセキュリティインキとして非常に優れた特性を有する事を見出し、本発明を完成させた。即ち、本発明は一般式

(1)(化5)

【0015】

【化5】



【0016】〔式中、R₁、R₆およびR₇は、同一又は各々独立に水素原子、直鎖又は分岐アルキル基、シクロヘキシルアルキル基、ヒドロキシアルキル基、アルコキシアルキル基、アシルオキシアルキル基、アシルアミノアルキル基、ハロゲン化アルキル基、シアノアルキル基、アルコキシカルボニルアルキル基、アルケニル基ま

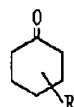
たはアラルキル基を示し、R₂、R₃、R₄およびR₅は、同一又は各々独立に水素原子、直鎖又は分岐アルキル基、シクロアルキル基、直鎖又は分岐アルコキシ基、シクロアルキルオキシ基、アルコキシアルキル基、アルコキシアルコキシ基、アラルキル基またはハロゲン原子を示し、またR₂とR₃又はR₄とR₅は互いに連結して環状

5

になってもよく、Xは水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基又は水酸基を表し、aは1～4の整数を示し、bは0～5の整数を示し、cは0～14の整数を示すが、 $2a+b+c$ は16であり、Mは金属原子または金属酸化物を示す。〕で表される近赤外線吸収剤を少なくとも一種以上と、一般式(2)(化6)

【0017】

【化6】



(2)

【0018】〔式中、Rは水素原子、アルキル基、アルコキシ基またはハロゲン原子を示す。〕で表されるシクロヘキサノン系溶剤を含有するセキュリティインキである。

【0019】本発明の近赤外線吸収剤の色素(1)(化5)は我々が先に出願した特開昭63-270765号に記載のフタロシアニン系化合物であり、例えば下記の方法により容易に製造することができる。

【0020】一例を挙げると、パークロロ銅フタロシアニン(一般名フタロシアニングリーン)をジメチルホルムアミド又はキノリンのような非プロトン性溶媒に分散させ、苛性カリウム等で代表される塩基の存在下、o-アミノチオフェノール類と反応温度70～160℃、好ましくは110～140℃で反応して得られた化合物をジメチルホルムアミド等の極性溶媒中で炭酸カリウム等の塩基の存在下、ハロゲン化アルキル等の試薬と反応させることによって得ることができる。

【0021】この様な方法によって得られた一般式(1)(化5)の化合物は淡いニュートラルグレー色を呈し、セキュリティインキの重要成分として単独で或いは一般式(1)(化5)の一種以上を配合することができ、さらに他の公知の近赤外線吸収剤との併用も可能である。

【0022】セキュリティインキは結着樹脂中に色素を含有させる事により得ることができるが、具体的には色素を溶剤に溶解し、それに結着樹脂成分、重合開始剤を加え製造する。

【0023】これらの近赤外線吸収剤の添加量は、要望される近赤外線吸収部の吸収の量、或いはコーティング厚みに応じて決定される為画一的に限定されるものではないが、結着樹脂に対して略0.1～10(重量%)の範囲で使用することが望ましい。

【0024】適用する結着樹脂としては、公知のものはすべて可能であるが、例えばスチレン系共重合体、ウレタン系樹脂、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリ

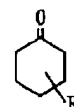
6

エチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリウレタン、ポリアミド、ポリビニルブチラール、ポリアマイド、ポリアクリル酸樹脂、ロジン、変成ロジン、テルペン樹脂、フェノール樹脂、脂肪族又は脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂、塩素化パラフィン、パラフィンワックスなどが単独或いは混合して使用できる。

【0025】溶剤はグラビア印刷等で通常使用されるメチルエチルケトンを始めとするケトン類、トルエンを始めとする芳香剤等使用できるが、下記一般式(2)(化7)

【0026】

【化7】



(2)

【0027】〔式中、Rは水素原子、アルキル基、アルコキシ基またはハロゲン原子を示す。〕で表されるシクロヘキサノン系溶剤を使用することにより色素の溶解度が増し、セキュリティインキの特性はさらに向上する。この際、通常使用されるケトン類、芳香族系、アルコール系溶剤を併用することが好ましい。

【0028】一般式(2)(化7)の化合物としては、具体的にはシクロヘキサノン、4-メチルシクロヘキサノン、3-メチルシクロヘキサノン、2-イソプロピルシクロヘキサノン、4-メトキシシクロヘキサノン、4-エトキシシクロヘキサノン、2-n-ブトキシシクロヘキサノン、4-クロルシクロヘキサノン、3-クロルシクロヘキサノン、2-クロルシクロヘキサノン、4-ブロムシクロヘキサノン等が挙げられるが、中でもシクロヘキサノン、4-メチルシクロヘキサノン、2-クロルシクロヘキサノンが好ましい。

【0029】

【作用及び効果】本発明の近赤外線吸収剤によって得られたセキュリティインキは吸収部(700～1100nm)の波長を吸収し、上記(1)～(5)の要求特性をすべて解決することができるため、読み取り誤差、触覚により感知されることのない安価なブリベイドカードを提供することが出来、これは実用上極めて価値のあるものである。

【0030】

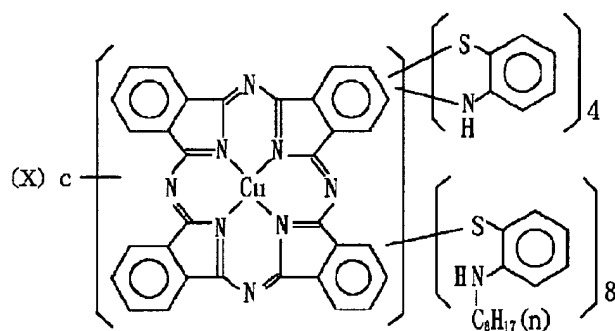
【実施例】以下、実施例により本発明を更に詳細に説明する。なお実施例中の部数は重量部を表す。

実施例1

下記式(化8)

【0031】

【化8】



【0032】で表される色素2.5部をシクロヘキサノン23部、トルエン23部に溶解し、次いでこの溶液にプレポリマー（ポリアクリレートカルバメート15部をメチルエチルケトン17.5部、トルエン17.5部に溶解したもの）を50部添加する。さらに重合開始剤（ベンゾフェノン）0.1部を含んだトリメチロールプロパントリアクリレート1.4部を加えてセキュリティインキを作製する。このセキュリティインキをコイルバー（No10）を用いてPETフィルム（厚み：10μ）にコーティングを行う。得られたフィルムに840nmの波長での吸収率は97%であった。さらにその印刷物の耐光性は63℃の条件でカーボンアーク灯40時間照射後の光吸収率低下は5%以下で良好であった。

【0033】実施例2～21

*実施例1の式（化8）の代わりに表1（表1）（表2）に示す化合物を用いて同様な条件で試験を行った結果、実施例1と同様に吸収極大波長での光の吸収率は95%以上で、かつ63℃の条件でカーボンアーク灯40時間照射後の光吸収率低下は5%以下で良好であった。







【0034】比較例1

実施例1のシクロヘキサノンの代わりに4-メチルシクロヘキサノンを用い、その他は実施例1と同様な条件で試験を行った結果、そのセキュリティインキ中で式（化8）の化合物は充分溶解せず塗布後も不溶解物の影響で手触りにより塗布部分が感知されセキュリティインキの目的を達することが出来なかった。

【0035】

【表1】

（表1）





実施例	M	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	X	l	m	n	λ _{max} nm CHCl ₃ 中	1)耐 光性
2	Cu	C ₆ H ₅	H	H	H	H	H	H	OC ₂ H ₅	4	0	8	940	○
3	Cu	CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	H	H	H	H	H	Cl	2	0	12	831	○
4	Cu	CH ₂ -  -C ₆ H ₅	CH ₃	H	H	H	H	H	OCH ₃ -  -C ₆ H ₅	4	0	8	962	○
5	Cu	(CH ₂) ₄ OH	H	H	H	H	H	H	O(CH ₂) ₄ OH	1	0	14	815	○
6	Cu	CH ₂ CH ₂ OCH ₃		H		H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	OH	4	2	6	1026	○
7	Cu	CH ₂ CH ₂ OCOCH ₃	H	H	H	H	CH ₂ CH ₂ OCOCH ₃	CH ₂ CH ₂ OCOCH ₃	H	6	4	0	1110	○
8	Cu	CH ₂ CH ₂ NHCOCH ₃	CH(CH ₃) ₂	CH(CH ₃) ₂	CH(CH ₃) ₂	CH(CH ₃) ₂	CH ₂ - 	CH ₃	OCH ₃	6	2	2	1061	○
9	Cu	CH ₂ CH ₂ Cl	H	H	H	H	H	H	H	8	0	0	1123	○
10	Cu	(CH ₂) ₄ CN	O- 	H	H	H	CH ₃	CH ₃	Cl	3	2	8	917	○
11	Cu	CH ₂ CH ₂ COOCH ₃	CH ₂ OC ₂ H ₅	CH ₃ OCH ₃	H	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	OCH ₂ CH ₂ COOCH ₃	5	2	4	1042	○

（注）1）：63℃、カーボンアーク灯40時間照射のテスト ○：光吸収率低下5%以下

【0036】

【表2】

（表1 続き）

実施例	M	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	X	l	m	n	λ_{\max} nm CHCl ₃ 中	1)耐 光性
12	Zn	CH ₂ CH=CH ₂	H	H	H	H	CH ₃	H	Cl	4	0	8	960	○
13	Mg	C ₂ H ₅	H	H	H	H	H	H	H	7	2	0	999	○
14	Co	CH ₂ CH ₂ - 	CH ₃	OCH ₃	H	H	H	H	OCH ₂ CH ₂ - 	4	0	8	903	○
15	Fe	CH ₃	H	H	H	H	H	H	OCH ₃	2	0	12	780	○
16	Pb	C ₂ H ₅	H	H	H	H	H	H	OC ₂ H ₅	4	0	8	932	○
17	V=O	C ₂ H ₇ (n)	H	H	H	H	H	H	OC ₂ H ₇ (n)	6	0	4	1192	○
18	V=O	CH ₂ -  -C ₂ H ₅	H	H	H	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	6	4	0	1232	○
19	V=O	CH ₂ - 	CH ₃	H	H	H	H	H	H	8	0	0	1261	○
20	V=O	C ₂ H ₅	04/14/2003, EAST Version: 1.03.00024										1194	○
21	V=O	C ₂ H ₅ (n)	H	H	H	H	H	H	OC ₂ H ₅	2	0	12	958	○

(注) 1) : 63℃, カーボンアーク灯 40時間照射のテスト ○ : 光吸収率低下5%以下

フロントページの続き

(72)発明者 詫摩 啓輔

福岡県大牟田市平原町300